

論 文 内 容 の 要 旨

氏 名	びあん 下 国 慶
学位の種類	博 士 (理学)
学位記番号	理 第 4 5 号
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規程第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	STUDY ON SYNTHESSES, STRUCTURES AND MAGNETIC PROPERTIES OF POLYNUCLEAR MANGANESE COMPLEXES AIMING AT NOVEL SINGLE-MOLECULE MAGNETS
論文審査委員 (主 査)	教授 宗 像 惠
(副主査)	教授 木 村 隆 良
(副主査)	教授 柏 村 成 史
(副 査)	助教授 黒 田 孝 義

多くの酸化状態(II -VII)をとることが可能なマンガンイオンを含む金属錯体は、その磁気特性においていくつかの興味深い性質を有することから、分子性磁性材料としての応用が期待されている。中でも、12 個のマンガンイオンを有する[Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(OAc)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (Mn<sub>12</sub>Ac)において、超常磁性的な振る舞い (1993 年)に続き、磁化の量子トンネリング現象 (1996 年)が発見され、単一分子磁石(SMM)と呼ばれる新しい磁性化合物群として注目されている。本研究では、新規な SMM の構築を目的に、2 種の酸素架橋を有する 2 核錯体、2 種の一次元鎖ポリマー化合物および、14 種の Mn 1 2 核錯体誘導体を含む 18 種の多核 Mn 錯体を合成し、それらの磁性を明らかにするとともに、その中の 8 種の錯体については単結晶構造解析に成功した。本研究内容は以下のようにまとめることができる。

I [Mn<sub>2</sub>(μ-O)]<sup>4+</sup> ユニットを持つマンガン 2 核錯体

ジフェニル酢酸と、6-ヒドロキシピコリン酸の 2 つのカルボン酸配位子を用いて、2 種の二核錯体[Mn<sub>2</sub>(μ-O)(dpa)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>] (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1)と[Mn<sub>2</sub>(μ-O)(hpc)<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>] (2)の合成に成功した。両錯体の構造を、単結晶 X 線構造解析により明らかにするとともに磁化率測定によりそれらの磁性が共に分子内で強磁性的な磁氣的相互作用を示した。1 では隣り合う分子間の bpy 配位子同士にπ…π相互作用があり、これにより分子間の強磁性的相互作用が存在することを明らかにした。このような分子間π…π相互作用が強磁性的に働く例は珍しく、Mn 二核錯体では初めての例である。

II 一次元鎖状マンガン錯体

2 つの一次元鎖錯体[Mn<sup>II</sup>(HpicO)(py)<sub>2</sub>Cl]<sub>n</sub> (3)及び、[Mn<sup>III</sup>(OH)(OAc)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (4)の合成と単結晶 X 線構造解析による構造決定をおこなった。錯体 3 は、2 つの Mn(II)イオンがケトン型架橋の三座配位子 HpicO<sup>-</sup>により架橋されてできる二核錯体が連結し、一次元二重鎖構造を形成しており、また錯体 4 では、隣り合う 2 つの Mn(III)イオンが、μ-OH と二つのアセテート基により架橋された一次元鎖構造を形成していることを明らかにした。それらの磁氣的性質

を調べ、錯体 3 ではその Mn(II)イオン間には反強磁性的な相互作用が存在していること、また錯体 4 の Mn(III)イオンには JT 歪みが見られ、一次元鎖内の傾いたスピン間の反強磁性的な相互作用と、極低温での一次元鎖間の弱い反強磁性的な相互作用を示すことを明らかにした。

### III 拡張芳香環を有する Mn12 核錯体

広がった $\pi$ 共役系を有するナフタレンカルボン酸やアントラセンカルボン酸を含む一連の Mn12 錯体((PPh<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(L)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (5: L=2-nc, x=0), (6: L=2-nc, x=1), (7: L=1-nc, x=0), (8: L=2-ac, x=0) (9: L=2-ac, x=1;))を合成し、IR スペクトル、元素分析、サイクリックボルタンメトリー(CV)、単結晶 X 線構造解析によって構造および物性を評価した。5 の構造解析から、エカトリアル方向のナフタレン環に隣の分子との $\pi\cdots\pi$ 相互作用が存在することがわかった。これは Mn12 核錯体では初めての例である。この錯体も SMM としての性質を有しており、 $\pi\cdots\pi$ 相互作用を介しての磁気的な相互作用は見られなかった。また Mn12 骨格の周辺にナフタレン環を有する 5 では酸化還元が容易に起こるのに対して、アントラセン環を有する化合物 8 では酸化還元は起こりにくく、環の大きさが電子移動に影響を及ぼしていることがわかった。

### IV ジフェニルホスフェート架橋の Mn12 核錯体

カルボン酸以外の架橋配位子の影響を明らかにするため、Mn12 核錯体にジフェニルホスフェートが 4 置換あるいは 8 置換した一連の Mn12 核錯体[Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>16-y</sub>(dpp)<sub>y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>] (10: R=CH<sub>3</sub>, y=4, z=0), (11: R=CH<sub>3</sub>, x=0, y=8, z=2;), (14: R=Ph, y=4, z=4), (15: R=Ph, y=8, z=4),を合成し、それらの構造および磁気特性を単結晶 X 線構造解析、IR スペクトル、元素分析、単結晶 X 線構造解析によって評価した。錯体 10 には通常見られる末端配位子としての水の配位がなく、溶液中で他の配位士が配位できることを明らかにした。これは 10 が Mn12 核錯体の集合体を形成する良い構築素子になることを示している。また、dpp 架橋基を導入すると磁気異方性は減少するものの、ヤー

ン・テラー異性体を生じることなく、交流磁化率測定では高温相のみが観測されることを明らかにした。

### V メタノールが配位した Mn12 核錯体

末端配位子としてメタノールが配位した初めての Mn12 核錯体[Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(OAc)<sub>16</sub>(MeOH)<sub>4</sub>](18)の合成をおこない、その構造解析に成功した。コア構造は従来の Mn12 核錯体と同様で、4 つの水分子がメタノール分子に置換されている。メタノール分子は 1:1:1:1 型で配位しており、上向きと下向きの交互に存在している。Mn-O(メタノール)間距離は 2.214 Å と Mn-O(水)間距離(2.176 Å)よりも長く、メタノールの配位力は水分子の配位力より弱い事を示している。メタノールが配位することによって、磁化反転のエネルギー障壁  $U_{\text{eff}}$  の値はこれまでの Mn12 核錯体の中で最も大きな値 76K となることを明らかにした。

以上、本研究では一連の多核マンガン錯体の構造及び磁性を明らかにした。これにより、今後の新規な単分子磁石の開発に際しての多くの有用な知見を得ることができた。

論文審査結果の要旨

本論文は、2核錯体、一次元鎖ポリマー化合物および、Mn12核錯体誘導体を含む合計18種の多核Mn錯体について、それらの合成を行い、磁性を明らかにするとともに、その中の8種の錯体については単結晶構造解析に成功した。主な成果は以下のようにまとめることができる。

- 1) 2種の酸素架橋2核Mn錯体の構造と磁性の関係を明らかにした。錯体1は、 $\pi\cdots\pi$ 相互作用を通してMn二核錯体間で強磁性的な相互作用を有する最初の錯体である。
- 2) 2種の一次元鎖Mn錯体ポリマーの結晶構造を明らかにし、それらの磁性を解析した。
- 3) 拡張共役 $\pi$ 系を有する5種のMn12核錯体誘導体を合成し、それらの単一分子磁性を明らかにした。錯体5については結晶構造解析に成功し、 $\pi\cdots\pi$ 相互作用で連結された最初のMn12核錯体であることを明らかにした。
- 4) カルボン酸以外の架橋基としてジフェニルホスフェート架橋基(dpp)を有するMn12系単一分子磁石を合成し、その内の2種については結晶構造を明らかにした。錯体10はターミナル配位子を持たない最初のMn12核錯体である。dppの部分置換によりヤーンテラー異性体が生じることなく磁氣的に単一成分が得られることを明らかにした。
- 5) ターミナル配位子としてメタノールを有する最初のMn12核錯体18を合成し、その構造および磁性を明らかにした。

以上、本論文では一連の多核マンガン錯体の構造及び磁性を詳細に明らかにしており、これにより、今後の新規な単一分子磁石の開発に向けての有用な知見が得られた。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認められる。

氏名	北川博巳
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	工第149号
学位授与の日付	平成16年6月15日
学位授与の要件	学位規程第4条第2項該当
学位論文題目	高齢社会における移動制約者の交通需要と道路歩行空間整備に関する基礎的研究
論文審査委員(主査)	教授 三星昭宏
(副主査)	教授 玉井元治
(副主査)	教授 森本信明